

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004年9月30日 (30.09.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/083148 A1

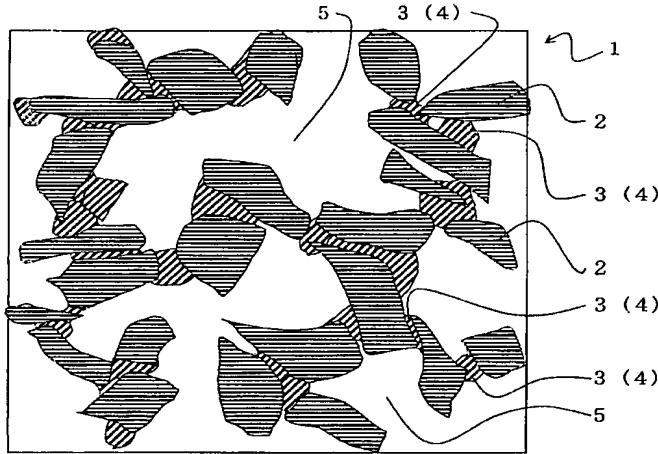
(51) 国際特許分類: C04B 35/56, 38/00
(52) 国際出願番号: PCT/JP2004/003738
(22) 国際出願日: 2004年3月19日 (19.03.2004)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ:
特願2003-078412 2003年3月20日 (20.03.2003) JP
(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 日本碍子株式会社 (NGK INSULATORS, LTD.) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 Aichi (JP).

(72) 発明者: および
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 川崎 真司 (KAWASAKI, Shinji) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 井上 勝弘 (INOUE, Katsuhiro) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 森本 健司 (MORIMOTO, Kenji) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 菊池 芳郎 (KIKUCHI, Yoshio) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP).

[続葉有]

(54) Title: POROUS MATERIAL AND METHOD FOR PREPARATION THEREOF, AND HONEYCOMB STRUCTURE

(54) 発明の名称: 多孔質材料及びその製造方法、並びにハニカム構造体



WO 2004/083148 A1

(57) Abstract: A porous material (1) wherein silicon carbide particles (2) as an aggregate are bound with one another via silicon nitride (3) as a binding material in such a state that pores (5) are present between silicon carbide particles (2), characterized in that no cylindrical-shaped silicon nitride (silicon nitride whisker) is formed on the surface of the silicon nitride (3) within the pore (5), or that, even when silicon nitride whisker is inevitably formed there, the number of such silicon nitride cylinders having a thickness of more than 2 μ m and an aspect ratio of less than 10 is greater than that of such silicon nitride cylinders having a thickness of 2 μ m or less or an aspect ratio of 10 or more; a method for preparing the porous material; and a honeycomb structure comprising the porous material.

(57) 要約: 骨材としての炭化珪素粒子2が、窒化珪素3を結合材として、炭化珪素粒子2相互間に細孔5を保持した状態で結合してなる多孔質材料1であって、細孔5内の窒化珪素3表面に窒化珪素柱状体(窒化珪素ウィスカ)が存在しないか、又は不可避的に存在するとしても、太さが2 μ mより大きく且つアスペクト比が10より小さい柱状体の数が、太さが2 μ m以下またはアスペクト比が10以上である柱状体の数よりも多いことを特徴とする多孔質材料1。耐熱性及びガス透過性に

[続葉有]



(74) 代理人: 渡邊 一平 (WATANABE, Kazuhira); 〒1110053 東京都台東区浅草橋3丁目20番18号 第8菊星タワービル3階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明細書

多孔質材料及びその製造方法、並びにハニカム構造体

技術分野

本発明は、多孔質材料及びその製造方法、並びにハニカム構造体に関する。さらに詳しくは、耐熱性及び流体の透過性に優れた多孔質材料及びその製造方法、並びにその多孔質材料を使用して形成されるハニカム構造体に関する。

背景技術

排ガス中の微粒子、特に、ディーゼル微粒子の捕集フィルタ（以下、「D P F」という）、又は、内燃機関、ポイラー、化学反応機器及び燃料電池用改質器等の触媒作用を利用する触媒用担体等にハニカム構造体が用いられている。そして、例えば、上記D P Fのように、高温、腐食性ガス雰囲気下において使用される捕集フィルタとしては、セラミックからなる多孔質ハニカム構造体が好適に用いられている。この様な高温、腐食性ガス雰囲気下で使用されるハニカム構造体の材料として、耐熱性、化学的安定性に優れた、珪素を結合材として炭化珪素を結合させた珪素-炭化珪素多孔体が、気孔率、気孔径といった組織制御の容易さの観点から好適に用いられている。一方、窒化珪素は、高温耐熱性が高く低熱膨張率を有することから耐熱衝撃性の観点から好ましい材料である。そこで、珪素の代わりに窒化珪素を結合材として、炭化珪素を結合させた窒化珪素-炭化珪素多孔体を使用することで耐熱性を向上させたものが提案されている（例えば、特開平4-94736号公報参照）。しかし、従来の方法では、多孔体に形成される細孔内に窒化珪素ウィスカ-が形成され、多孔体のガス透過性が低下するという問題があった。

発明の開示

本発明は上述の問題に鑑みなされたものであり、耐熱性及びガス透過性に優れた多孔質材料及びその製造方法、並びにハニカム構造体を提供するものである。

本発明によって以下の多孔質材料及びその製造方法、並びにハニカム構造体が

提供される。

[1] 骨材としての炭化珪素粒子が、窒化珪素を結合材として、前記炭化珪素粒子相互間に細孔を保持した状態で結合してなる多孔質材料であって、前記細孔内の前記窒化珪素表面に柱状体（窒化珪素ウィスカ）が、存在しないか、又は不可避的に存在するとしても、太さが $2\text{ }\mu\text{m}$ より大きく且つアスペクト比が10より小さい柱状体の数が、太さが $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下またはアスペクト比が10以上である柱状体の数よりも多いことを特徴とする多孔質材料（以下、「第一の発明」ということがある）。

[2] 骨材としての炭化珪素粒子が、窒化珪素を結合材として、前記炭化珪素粒子相互間に細孔を保持した状態で結合してなる多孔質材料であって、前記細孔の比表面積が $1\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることを特徴とする多孔質材料（以下、「第二の発明」ということがある）。

[3] 前記細孔の開気孔率が40～75%である[1]又は[2]に記載の多孔質材料。

[4] 前記細孔の平均細孔径が $5\text{ }\sim\text{ }50\text{ }\mu\text{m}$ である[1]～[3]のいずれかに記載の多孔質材料。

[5] 耐熱温度が1200℃以上である[1]～[4]のいずれかに記載の多孔質材料。

[6] ガス透過係数が $1\text{ }\mu\text{m}^2$ 以上である[1]～[5]のいずれかに記載の多孔質材料。

[7] [1]～[6]のいずれかに記載の多孔質材料の製造方法であって、少なくとも珪素、炭化珪素及び造孔剤を混合し、酸素分圧が10Pa以下となるような、不活性ガス雰囲気下又は減圧雰囲気下、1400～1500℃で焼成して珪素-炭化珪素多孔体を作製し、得られた前記珪素-炭化珪素多孔体を窒素雰囲気下で1200～1800℃で窒化及び焼成することを特徴とする多孔質材料の製造方法。

[8] 前記珪素-炭化珪素多孔体を作製した後、室温まで降温することなく1200℃以上の温度を維持しながら窒素雰囲気へ切り換えて、前記窒化珪素-炭化珪素多孔体を前記窒素雰囲気下で1200～1800℃で窒化及び焼成する[

7] に記載の多孔質材料の製造方法。

[9] 前記珪素-炭化珪素多孔体を作製した後、水素を0.1体積%以上混合した窒素雰囲気下で1200～1800℃で窒化及び焼成する[7]に記載の多孔質材料の製造方法。

[10] 前記珪素-炭化珪素多孔体を作製した後、室温まで降温することなく1200℃以上の温度を維持しながら水素を0.1体積%以上混合した窒素雰囲気（水素混合窒素雰囲気）へ切り換えて、前記珪素-炭化珪素多孔体を前記水素混合窒素雰囲気下で1200～1800℃で窒化及び焼成する[7]に記載の多孔質材料の製造方法。

[11] [1]～[6]のいずれかに記載の多孔質材料から構成されたハニカム構造体。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の多孔質材料の一の実施の形態を示す、一部を拡大した断面図である。

発明を実施するための最良の形態

まず、第一の発明について説明する。図1は、本発明の多孔質材料の一の実施の形態を示す、一部を拡大した断面図である。

図1より、本実施の形態の多孔質材料1は、骨材としての炭化珪素粒子(SiC)2が、窒化珪素(Si₃N₄)3を結合材として、炭化珪素粒子2相互間に細孔5を保持した状態で結合してなるものである。そして、図1に示すように、細孔5内の窒化珪素3の表面には、太さが2μmより小さく且つアスペクト比が10より大きい窒化珪素柱状体（以下、窒化珪素ウィスカーということがある）が、全く存在しないことが特に好ましい。このように、細孔5の中に窒化珪素ウィスカーが全く存在せず、不可避的に存在するとしても、太さが2μmより大きく且つアスペクト比が10より小さい窒化珪素柱状体の数が、太さが2μm以下またはアスペクト比が10以上である窒化珪素柱状体の数よりも多いため、細孔の一部が窒化珪素ウィスカーによって塞がれることがないので、ガス透過性に優

れた多孔質材料となる。つまり、本実施の形態の多孔質材料は、ガス透過性という観点からは、上記窒化珪素ウィスカーが実質的に存在しないということができる。そして、この特徴は、上記窒化珪素柱状体が全く存在しないときに最も顕著に現れる。そして、多孔質材料1が、骨材としての炭化珪素粒子2を、窒化珪素3を結合材として、結合しているので、耐熱性に優れた多孔質材料1となる。

窒化珪素柱状体の太さとは、多孔質材料の破断面又は表面の倍率5000倍のSEM写真において、窒化珪素柱状体の長辺方向に対して垂直な方向の長さをいう。そして、この長さを測定する場合には、長辺方向に等間隔に4点測定し、その平均値を、一つの窒化珪素柱状体の太さとする。窒化珪素柱状体のアスペクト比とは、多孔質材料の破断面又は表面の倍率5000倍のSEM写真において、窒化珪素柱状体の長辺方向の長さを上記窒化珪素柱状体の太さで除した値である。窒化珪素柱状体の「長さ」とは、窒化珪素3の細孔5を形成している面に接続している窒化珪素柱状体の一方の端部から他方の端部までの長さをいう。また、枝分かれしている場合の長さは、窒化珪素3の細孔5を形成している面に接続している窒化珪素柱状体の一方の端部から、枝分かれした各他方の端部までの長さをいう。また、窒化珪素柱状体の形状は、上記断面が円形、橢円形、長円形、三角形等の多角形、これらが変形した形状、その他不定形のいずれの形状もあり得る。

本実施の形態の多孔質材料の開気孔率は、40～75%であることが好ましく、50～75%であることがさらに好ましく、55～75%であることが特に好ましい。40%より小さいと、多孔質材料の圧力損失が大きくなり、ガス透過係数が低下することがあり、75%より大きいと、多孔質材料の強度が低下することがある。

本実施の形態の多孔質材料の平均細孔径は5～50μmであることが好ましく、10～40μmであることがさらに好ましく、15～30μmであることが特に好ましい。5μmより小さいと、多孔質材料の圧力損失が大きくなり、ガス透過係数が低下することがあり、50μmより大きいと、多孔質材料の強度が低下することがある。

本実施の形態の多孔質材料のガス透過係数は、1μm²以上であることが好ま

しい。1 μm^2 より小さいと、例えば、D P F として使用した場合には、ガスが透過し難いことになるため、負荷の大きなシステムとなることがある。

本実施の形態の多孔質材料の耐熱温度は、1200℃以上であることが好ましい。1200℃より低いと、使用条件によっては耐熱性に問題が生じることがある。耐熱温度とは、その微構造および特性に変化をきたさない温度であり、具体的には、大気中のような酸素分圧の高い状態で24時間の処理後に酸化による質量増加が5質量%を超えないことで判断した。

本実施の形態の多孔質材料は、細孔の比表面積が1 m^2/g 以下であることが好ましく、0.2～0.9 m^2/g が更に好ましく、0.3～0.9 m^2/g が更に好ましく、0.3～0.5 m^2/g が特に好ましく、0.3～0.4 m^2/g が最も好ましい。1 m^2/g より大きいと、細孔内の表面形状の複雑性が増し、ガス流路の屈曲、拡流、縮流部が増大するなどしてガス透過性が損なわれることがある。

本実施の形態の多孔質材料から構成される本発明のハニカム構造体の一の実施の形態は、本実施の形態の多孔質材料からなる隔壁により、区画形成された、流体の流路となる複数のセルを有するハニカム構造体である。

本実施の形態のハニカム構造体は、その隔壁が本実施の形態の多孔質材料からなるため、耐熱性及びガス透過係数に優れたハニカム構造体である。

本実施の形態のハニカム構造体は、セルの断面形状、セルの断面の径、セル密度、隔壁厚さ等は、特に限定されるものではなく、用途に応じて適宜決定することができる。

次に、第二の発明の多孔質材料の一の実施の形態について説明する。本実施の形態の多孔質材料1は、第一の発明の多孔質材料と同様に、図1に示すように、骨材としての炭化珪素粒子(SiC)2が、窒化珪素(Si₃N₄)3を結合材として、炭化珪素粒子2相互間に細孔5を保持した状態で結合してなるものである。そして、本実施の形態の多孔質材料1は、多孔質材料1の細孔5の比表面積が1 m^2/g 以下である。比表面積は、0.2～0.9 m^2/g が好ましく、0.3～0.9 m^2/g が更に好ましく、0.3～0.5 m^2/g が特に好ましく、0.3～0.4 m^2/g が最も好ましい。1 m^2/g より大きいと、細孔内の

表面形状の複雑性が増し、ガス流路の屈曲、拡流、縮流部が増大するなどしてガス透過性が著しく損なわれる。

ここで、比表面積とは、単位質量当たりの表面積を表し、例えば、ガスの物理吸着によりB. E. T理論を用いて、試料表面に吸着されたガスの単分子層でサンプル表面を覆うのに必要な分子数（N）を求め、この吸着分子数（N）に吸着ガスの分子断面積をかけることにより、試料の表面積を導出し、この試料の表面積を試料の質量で割ることにより求まる値をいう。

本実施の形態の多孔質材料の、細孔の開気孔率、細孔の平均細孔径、耐熱温度、及びガス透過係数は、上述した第一の発明の多孔質材料の場合と同様の条件とすることが好ましい。この場合、上述した第一の発明の多孔質材料の場合と同様の効果を得ることができる。

また、本実施の形態の多孔質材料から構成される本発明のハニカム構造体の他の実施の形態は、上述した第一の発明の多孔質材料から構成されるハニカム構造体と同様の構成とすることができます、それにより同様の効果を得ることができます。

上述した、第一の発明の多孔質材料及び第二の発明の多孔質材料の製造方法の一の実施の形態を以下に説明する。

珪素、炭化珪素及び適宜造孔剤を混合して、未焼成原料を作製する。珪素、炭化珪素の添加量は、両者の合計に対して、それぞれ10～40質量%、60～90質量%が好ましい。造孔剤の添加量は、珪素と炭化珪素の合計に対して5～40質量%が好ましい。未焼成原料には、2族A、3族A、ランタノイド元素を含む3族B及び4族Bからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含有する化合物が添加されることが好ましい。この化合物は、珪素と炭化珪素の合計に対して0.1～10質量%含有されることが好ましい。また、上記未焼成原料を成形する場合には、必要に応じて、例えば、有機バインダー、界面活性剤、水等の成形助剤を添加してもよい。

珪素としては、平均粒径1～20μmの金属珪素粉末を使用することが好ましい。炭化珪素としては、平均粒径10～50μmの炭化珪素粉末を使用することが好ましい。

上記、2族A、3族A、ランタノイド元素を含む3族B及び4族Bの元素は、

通常、酸化物の状態で添加されるが、炭酸塩、硝酸塩、弗化物、窒化物、炭化物等の状態で添加されてもよい。そして、酸化物の具体例としては、MgO、CaO、SrO、BaO、Al₂O₃、Y₂O₃、CeO₂、Sm₂O₃、Er₂O₃、Yb₂O₃、TiO₂、ZrO₂、HfO₂等を挙げることができる。これらの炭酸塩、硝酸塩、弗化物、窒化物、炭化物であってもよい。

造孔材としては、澱粉、セルロース、発泡樹脂等の有機物を使用することができる。

次に、得られた未焼成原料（未焼成原料を混練して成形用の坏土を作製し、その坏土を押出成形等により所定の形状に成形した成形体でもよい）を、酸素分圧が10Pa以下となるような、不活性ガスあるいは減圧雰囲気下で焼成して珪素-炭化珪素多孔体（珪素-炭化珪素多孔質材料）を作製する。ここで、珪素-炭化珪素多孔質材料とは、骨材としての炭化珪素粒子が珪素を結合材として炭化珪素粒子相互間に細孔を保持した状態で結合してなる多孔質材料のことである。ここでの焼成温度は1400～1500℃が好ましい。不活性ガスとしては、アルゴンガスが好ましい。

得られた珪素-炭化珪素多孔体を、上記1400～1500℃の焼成温度から室温まで降温（冷却）することなく1200℃以上の温度を維持しながら窒素雰囲気に切り換えて窒素雰囲気下又は水素を0.1体積%以上混合した窒素雰囲気（水素混合窒素雰囲気）下、1200～1800℃で窒化及び焼成することにより、窒化珪素-炭化珪素多孔質材料である本実施の形態の多孔質材料を得ることができる。ここで、水素混合窒素雰囲気中に含有される水素の含有率は、水素混合窒素雰囲気全体に対して、0.1体積%以上であり、1～30体積%であることが好ましく、4～10体積%であることが更に好ましい。窒化反応においては、珪素-炭化珪素多孔体中の珪素が窒化される。このように、珪素-炭化珪素多孔体を焼成により作製した後に、室温まで降温（冷却）せずに窒化、焼成すると、製造する際のエネルギーが小さくなり、焼成時間を短縮することができる。これにより、環境への負荷、及び、製造コストを低減することができる。このように、珪素-炭化珪素多孔体を焼成により作製した後には、室温まで降温しないことが好ましいが、一度室温まで降温し、改めて昇温した後に窒化、焼成を行って

もよい。

上述の窒化を行うときに、窒化珪素柱状体が生成する場合がある。このような窒化珪素柱状体の生成機構は、金属珪素表面の酸化物がSiOガスとして蒸発し、窒素ガスと反応し、柱状の窒化珪素として析出して成長するものであると考えられる。

ここで窒化珪素-炭化珪素多孔質材料とは、骨材としての炭化珪素粒子が窒化珪素を結合材として炭化珪素粒子相互間に細孔を保持した状態で結合してなる多孔質材料のことである。

このように、1200～1800℃で窒化及び焼成するため、一度生成した窒化珪素柱状体が溶解して再度大きな結晶として成長するので、窒化珪素柱状体が減少し、又はなくなり、細孔内の窒化珪素表面に、太さが2μmより小さく且つアスペクト比が10より大きい窒化珪素柱状体（窒化珪素ウィスカー）が、存在しないか、又は不可避的に存在するとしても、太さが2μmより大きく且つアスペクト比が10より小さい窒化珪素柱状体の数が、太さが2μm以下またはアスペクト比が10以上である窒化珪素柱状体の数よりも多く存在する多孔質材料となる。また、これにより、細孔の比表面積を1m²/g以下とすることができる。焼成温度が1800℃より高い場合には、窒素雰囲気下（窒素100体積%）、常圧（大気圧）で焼成を行うと、窒化珪素の分解が始まるため、分解が生じないように加圧焼成が必要となる。そのため、1800℃より高い温度で焼成すると、設備コストが高くなるという問題がある。また、焼成温度が1200℃より低い場合は、窒化珪素の生成が不充分であり、珪素部分が多く残留する。また、多孔質材料の一部が窒化珪素で覆われずに珪素が露出している可能性もある。そのため、多孔質材料の耐熱性が低下する。

また、上述の、未焼成原料に添加する2族A、3族A、ランタノイド元素を含む3族B及び4族Bからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含有する化合物は、高温で液相を形成することが可能な助剤としての機能を発揮するものである。そのため、未焼成原料に、この助剤としての化合物を添加して珪素の1200～1800℃での窒化及び焼成を行うと、珪素の窒化により生成した窒化珪素柱状体が、1200～1800℃の高温で上記助剤としての化合物と共に加熱

処理されることになるため、高温に曝された助剤としての化合物が液相を形成し、その液相中に、窒化珪素 (Si_3N_4) の柱状の粒子が溶解し、窒化珪素柱状体がなくなり、大きな柱状の粒子として析出する。このようにして、大きな β - Si_3N_4 柱状粒子で主に構成された窒化珪素を有する、窒化珪素-炭化珪素多孔質材料である本実施の形態の多孔質材料を得ることができる。

上記、助剤としての化合物の添加量が珪素と炭化珪素の合計に対して 10 質量 % を超えると、高温での特性、例えば、耐熱性が低下することがある。また、助剤の種類によっては、熱膨張率も高くなることがある。0.1 質量 % 未満であると、助剤としての機能を十分に発揮することができないことがある。

一方、水素を 0.1 体積 % 以上混合した窒素雰囲気下、1200～1800℃ で窒化を行うと、窒化珪素柱状体を溶解させる為に 1200～1800℃ の高温で焼成を行うことなく、窒化珪素-炭化珪素多孔質材料である本実施の形態の多孔質材料を得ることができる。窒化温度が高いと、昇温の際に必要なエネルギーが大きくなり、環境に負荷が大きく、また、製造コストが高くなり、好ましくない。上記の、水素を混合した窒素雰囲気下で、窒化を行うと、1500℃ 以下でも同様の多孔質材料を得ることができる。

上述した、得られた珪素-炭化珪素多孔体を、上記 1400～1500℃ の焼成温度から室温まで降温（冷却）することなく 1200℃ 以上の温度を維持しながら窒素雰囲気に切り換えて窒素雰囲気下又は水素を 0.1 体積 % 以上混合した窒素雰囲気下、1200～1800℃ で窒化及び焼成する際、雰囲気を切り換える温度を、上記 1400～1500℃ の焼成温度から降温しないことが好ましい。これにより、さらに、細孔内の窒化珪素表面に、太さが 2 μm より小さく且つアスペクト比が 10 より大きい窒化珪素柱状体（窒化珪素ウィスカ）が、存在しないか、又は不可避的に存在するとしても、太さが 2 μm より大きく且つアスペクト比が 10 より小さい窒化珪素柱状体の数が、太さが 2 μm 以下またはアスペクト比が 10 以上である窒化珪素柱状体の数よりも多く存在する多孔質材料を得ることができる。

上述した、珪素-炭化珪素多孔質材料の珪素を窒化する場合には、珪素の窒化率（金属珪素が窒化珪素に反応した割合を示し、金属珪素と窒化珪素の X 線回折

強度比から算出される値である) が 90 % 以上であることが好ましい。珪素の窒化率が 90 % 未満であると、熱膨張率が高くなり、また、金属珪素が多く残存すると、高温での特性、例えば、耐熱性および高温強度特性も低下することがある。

また、珪素-炭化珪素多孔質材料の珪素を窒化したため、珪素により炭化珪素が強固に結合されている状態のまま、珪素を窒化珪素とすることができます、高強度を維持することができる。

上述した、未焼成原料を混合及び混練して成形用の坏土を作製し、その坏土を押出成形等により所定の形状に成形した成形体を作製する場合に、ハニカム構造の成形体を作製して、上述の焼成、窒化及び高温による焼成を行うことにより、上述した本発明のハニカム構造体を得ることができる。

(実施例)

以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

(実施例 1)

平均粒径が 47 μm の炭化珪素 (SiC) 80 質量%、平均粒径が 5 μm の金属珪素 (Si) 粉末 20 質量% の合計に対し外比として、助剤としての化合物 (以下、「助剤」ということがある) である炭酸ストロンチウム 1 質量%、造孔材である澱粉 10 質量%、バインダーであるメチルセルロース 8 質量%、界面活性剤 1 質量%、そして水を 19 質量% それぞれ添加、混合して焼成前の原料を作製し、それを混練機にて混練し、押出成形によりハニカム構造の成形体を作製した (上記、各比率 (質量%) は SiC + Si を 100 とした場合の、それに対する質量% を意味する)。得られたハニカム構造の成形体を大気中で 500 °C に保持し、バインダーを除去した。その後、1.3 Pa、アルゴン雰囲気中、1450 °C で 2 時間焼成して (成形体の窒化前焼成)、ハニカム構造の珪素-炭化珪素多孔体を得た。珪素-炭化珪素多孔体を作製した後に、室温まで降温 (冷却) し、室温で窒素雰囲気に切り換えた。そして、改めて 1450 °C まで昇温し、得られたハニカム構造の珪素-炭化珪素多孔体を、常圧 (大気圧)、窒素雰囲気で 1450 °C で 4 時間保持し、窒化処理を施した後に、1750 °C で 4 時間保持し (窒

化時焼成条件) 焼結体(ハニカムセラミックス構造体)を得た(作製条件を表1に示す)。ここで、表1において、「窒化前及び窒化の同一回焼成区分」とは、上記、珪素-炭化珪素多孔体を作製した後に、室温まで降温した後に窒化する(別焼成)か、降温せずに窒化する(同一焼成)かを区別することをいう。つまり、同一(回)焼成とは、珪素-炭化珪素多孔体を作製するときの焼成と、得られた珪素-炭化珪素多孔体を窒化するときの焼成とを、間に降温(冷却)工程を介さずに連続的に行うことをいい、別焼成とは、上記降温(冷却)工程を介して2回に分けて焼成することをいう。また、表1において、「(雰囲気切換え温度)」とは、上記珪素-炭化珪素多孔体を作製した後、窒化するときに、雰囲気を窒素雰囲気に切換えるが、そのときの温度をいう。得られた焼結体から4×3×40mm及びΦ10×3mm等の試験片を切り出し、下記の評価項目の測定を行った。測定結果を表3に示す。

(評価項目)

開気孔率: 水中重量法で測定した。

平均細孔径: 水銀を用いるポロシメーターで測定した。

四点曲げ強度: 4×3×40mmに試験片を切り出し、JIS R 1601に準拠して測定した。

窒化珪素柱状体の「太さ」及び「アスペクト比」の比較(条件1): 下記のように、窒化珪素柱状体の「太さ」及び「アスペクト比」を測定し、「太さが2μmより大きく且つアスペクト比が10より小さい窒化珪素柱状体の数(仮にAとする)」と、「太さが2μm以下またはアスペクト比が10以上である窒化珪素柱状体の数(仮にBとする)」とを比較し、AがBより多い場合は、「適合」とし、AがBより少ない場合は、「不適合」とした。

窒化珪素柱状体の太さ(柱状体太さ); 多孔質材料の破断面又は表面の倍率5000倍のSEM写真において、窒化珪素柱状体の長辺方向に対して垂直な方向の長さとした。そして、この長さを、長辺方向に等間隔に4点測定し、その平均値を、一つの窒化珪素柱状体の太さとした。

窒化珪素柱状体のアスペクト比(柱状体アスペクト比); 多孔質材料の破断面又は表面の倍率5000倍のSEM写真において、窒化珪素柱状体の長辺方向の

長さを上記窒化珪素柱状体の太さで除した値とした。

比表面積：定容法によるガス吸着法により測定した。

大気中 1200℃ 24時間処理後質量変化（1200℃ – 24h 処理）：多孔質材料を、大気中、1200℃で24時間保持したときの質量変化を測定した（1200℃で24時間保持する処理を行う前の質量から処理後の質量を引き、前の質量で除した値の100倍）。

耐熱温度：大気中24時間処理後質量変化により5質量%を超えない上限の温度。

ガス透過係数：Darcy則に基づき、気体の圧縮性を考慮して、次に示す測定、計算により求めた。各ハニカムセラミックス構造体から隔壁の一部を取出し、凹凸がなくなるように板状に加工したものを試料とし、2本の内径φ20mm円筒管の開口端を向かい合わせるようにして、この試料の平板部分をガス漏れのないように2本の円筒管で挟み込んだ。2本の円筒管で試料を挟み込むときには、試料を挟む円筒管内径部分形状が試料を間に介して試料の両側で重なるようにし、2つの円筒管をそれぞれの中心軸がずれないように直線状に繋ぐようにした。挟み込んだ後、一方から大気を、流量を制御しながら透過させた。このとき、試料の上流、下流側の圧力をそれぞれ測定し、下記式（1）に基づいてガス透過係数を求めた。なお、下記式（1）中、Kは、ガス透過係数（μm²）、Qは、試料下流側で測定した透過ガス流量（m³/s）、Tは、試料厚み（m）、μは、透過ガス静粘性係数（Pa·s）、Dは、試料ガス透過部分直径（m）、P₁は、上流側ガス圧力（Pa）を、P₂は、下流側ガス圧力（Pa）それぞれ示す。

$$K = \frac{8 \cdot \mu \cdot T \cdot Q \cdot P_2}{\pi \cdot D^2 \cdot (P_1^2 - P_2^2)} \times 10^{12} \quad \cdots (1)$$

（実施例2）

実施例1において、「ハニカム構造の珪素-炭化珪素多孔体を得た」後に、降温することなく、温度を1400℃に維持した状態で窒素雰囲気に切り換えた。

その後、常圧（大気圧）、窒素雰囲気で1450℃で4時間保持し、窒化処理を施した後に、1750℃で4時間保持し（窒化時焼成条件）焼結体（ハニカムセラミックス構造体）を得た（作製条件を表1に示す）。その他の条件は、実施例1と同様にした。また、実施例1と同様にして、得られた焼結体から試験片を切り出し、上記の評価項目の測定を行った。測定結果を表3に示す。

（実施例3）

造孔材（実施例1においては、澱粉）を添加しなかった点以外は、実施例1と同様にして焼結体を作製し（作製条件を表1に示す）、試験片を切り出した。実施例1と同様にして上記の評価項目の測定を行った。測定結果を表3に示す。

（実施例4）

助剤（実施例1においては、炭酸ストロンチウム）を添加しなかった点以外は、実施例1と同様にして焼結体を作製し（作製条件を表1に示す）、試験片を切り出した。実施例1と同様にして上記の評価項目の測定を行った。測定結果を表3に示す。

（実施例5）

実施例1において、「1.3Pa、アルゴン雰囲気中、1450℃で2時間焼成して、ハニカム構造の珪素-炭化珪素多孔体を得た」ところを、「常圧（大気圧）、アルゴン雰囲気（酸素分圧10Pa）中、1450℃で2時間焼成して、ハニカム構造の珪素-炭化珪素多孔体を得た」とした点以外は、実施例1と同様にして焼結体を作製し（作製条件を表1に示す）、試験片を切り出した。実施例1と同様にして上記の評価項目の測定を行った。測定結果を表3に示す。

（実施例6）

炭化珪素（SiC）の平均粒径を24μmとした点以外は、実施例1と同様にして焼結体を作製し（作製条件を表1に示す）、試験片を切り出した。実施例1と同様にして上記の評価項目の測定を行った。測定結果を表3に示す。

（実施例7）

造孔材である澱粉の添加量を30質量%とした点以外は、実施例1と同様にして焼結体を作製し（作製条件を表1に示す）、試験片を切り出した。実施例1と同様にして上記の評価項目の測定を行った。測定結果を表3に示す。

(実施例 8)

造孔材の添加量を 40 質量%とした点以外は、実施例 1 と同様にして焼結体を作製し（作製条件を表 1 に示す）、試験片を切出した。実施例 1 と同様にして上記の評価項目の測定を行った。測定結果を表 3 に示す。

(実施例 9)

実施例 1 において、炭化珪素と珪素との質量比を 70 : 30 とし、炭化珪素と珪素との質量の合計の、上記焼成前の原料全体の質量に対する比率は実施例 1 と同一にし、助剤と珪素との添加量の比が、実施例 1 における助剤と珪素の添加量の比と同一になるように助剤を添加し、さらに造孔材を添加しない点以外は、実施例 1 と同様にして焼結体を作製し（作製条件を表 1 に示す）、試験片を切出した。実施例 1 と同様にして、上記の評価項目の測定を行った。測定結果を表 3 に示す。

(実施例 10)

炭化珪素（SiC）の平均粒径を 68 μm とした点以外は、実施例 1 と同様にして焼結体を作製し（作製条件を表 1 に示す）、試験片を切出した。実施例 1 と同様にして上記の評価項目の測定を行った。測定結果を表 3 に示す。

(実施例 11)

炭化珪素（SiC）の平均粒径を 12 μm とした点以外は、実施例 7 と同様にして焼結体を作製し（作製条件を表 1 に示す）、試験片を切出した。実施例 1 と同様にして上記の評価項目の測定を行った。測定結果を表 3 に示す。

(実施例 12)

助剤（実施例 1 においては、炭酸ストロンチウム）の添加量を 3 質量%とし、実施例 1 において、「ハニカム構造の珪素-炭化珪素多孔体を、常圧（大気圧）、窒素雰囲気で 1450 °C で 4 時間保持し、更に 1750 °C で 4 時間保持」した「窒化時焼成条件」を、「ハニカム構造の珪素-炭化珪素多孔体を、常圧（大気圧）、窒素雰囲気で 1200 °C で 12 時間保持」することとした。その他の条件は、実施例 1 と同様にした（作製条件を表 1 に示す）。また、実施例 1 と同様にして、得られた焼結体から試験片を切り出し、上記の評価項目の測定を行った。測定結果を表 3 に示す。

(実施例13)

実施例1において、「1. 3 Pa、アルゴン雰囲気中」を「常圧（大気圧）、アルゴン雰囲気（酸素分圧10Pa）中」とし、「常圧（大気圧）、窒素雰囲気で1450℃で4時間保持し、窒化処理を施した後に、1750℃で4時間保持し（窒化時焼成条件）焼結体（ハニカムセラミックス構造体）を得た」を「常圧（大気圧）、水素を5体積%混合した窒素雰囲気で1450℃で4時間保持し焼結体（ハニカムセラミックス構造体）を得た」とする。その他の条件は、実施例1と同様にした（作製条件を表1に示す）。また、実施例1と同様にして、得られた焼結体から試験片を切り出し、上記の評価項目の測定を行った。測定結果を表3に示す。

(実施例14)

実施例1において、「1. 3 Pa、アルゴン雰囲気中」を「常圧（大気圧）、アルゴン雰囲気（酸素分圧10Pa）中」とし、「珪素-炭化珪素多孔体を作製した後に、室温まで降温（冷却）し、室温で窒素雰囲気に切り換えた。そして、改めて1450℃まで昇温し、得られたハニカム構造の珪素-炭化珪素多孔体を、常圧（大気圧）、窒素雰囲気で1450℃で4時間保持し、窒化処理を施した後に、1750℃で4時間保持し（窒化時焼成条件）焼結体（ハニカムセラミックス構造体）を得た」を「珪素-炭化珪素多孔体を作製した後に、室温まで降温することなく、温度を1450℃に維持した状態で水素を5体積%混合した窒素雰囲気に切り換え、1450℃で4時間保持し焼結体（ハニカムセラミックス構造体）を得た」とする。その他の条件は、実施例1と同様にした（作製条件を表1に示す）。また、実施例1と同様にして、得られた焼結体から試験片を切り出し、上記の評価項目の測定を行った。測定結果を表3に示す。

(比較例1)

実施例1において、ハニカム構造の成形体を押出成形により作製し、大気中で500℃に保持してバインダーを除去した後に、常圧（大気圧）、窒素雰囲気で1450℃で4時間保持し、窒化処理を施した後に、1750℃で4時間保持した。得られた、窒化処理を施したハニカム構造の成形体は、焼結されておらず、触れると崩壊するため、試験片を切出すことができなかった（作製条件を表2に

示す）。そのため、上記評価項目の測定はできなかつた。

（比較例 2）

実施例 1 の「成形体の窒化前焼成」において、常圧（大気圧）、アルゴン雰囲気（酸素分圧 100 Pa）中、1450℃で 2 時間焼成して、ハニカム構造の珪素-炭化珪素多孔体を得た。それ以外は、実施例 1 と同様にして焼結体を作製し（作製条件を表 2 に示す）、試験片を切出した。実施例 1 と同様にして、上記の評価項目の測定を行つた。測定結果を表 4 に示す。

（比較例 3）

実施例 1 において炭化珪素（SiC）の平均粒径を 24 μm とし、実施例 1 の「成形体の窒化前焼成」において、常圧（大気圧）、アルゴン雰囲気（酸素分圧 100 Pa）中、1450℃で 2 時間焼成して、ハニカム構造の珪素-炭化珪素多孔体を得た。それ以外は、実施例 1 と同様にして焼結体を作製し（作製条件を表 2 に示す）、試験片を切出した。実施例 1 と同様にして、上記の評価項目の測定を行つた。測定結果を表 4 に示す。

（比較例 4）

助剤（実施例 1 においては、炭酸ストロンチウム）の添加量を 3 質量% とし、実施例 1 において、「ハニカム構造の珪素-炭化珪素多孔体を、常圧（大気圧）、窒素雰囲気で 1450℃で 4 時間保持し、更に 1750℃で 4 時間保持」した「窒化時焼成条件」を、「ハニカム構造の珪素-炭化珪素多孔体を、常圧（大気圧）、窒素雰囲気で 1100℃で 12 時間保持」することとした。その他の条件は、実施例 1 と同様にした。また、実施例 1 と同様にして、得られた焼結体から試験片を切出し、上記の評価項目の測定を行つた。測定結果を表 4 に示す。

(表1)

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14
助剤[SrCO ₃] (質量%)	1	1	1	0	1	1	1	1	1	1	1	3	1	1
造孔材[謬粉] (質量%)	10	10	0	10	10	30	40	0	10	30	10	10	10	10
成形体の 窒化前焼成の 有・無 焼成条件	有 1.3Pa Ar雰囲 気 1450℃ 2h	有 1.3Pa Ar雰囲 気 1450℃ 2h	有 常圧 Ar雰囲 気(酸 素分圧 10Pa) 1450℃ 2h	有 常圧 Ar雰囲 気 1450℃ 2h	有 1.3Pa Ar雰囲 気 1450℃ 2h	有 常圧 Ar雰囲 気(酸 素分圧 10Pa) 1450℃ 2h	有 常圧 Ar雰囲 気 1450℃ 2h							
窒化時 焼成条件	常圧N ₂ 1450℃ 4h後 1750℃ 4h	常圧N ₂ 1450℃ 4h後 1750℃ 4h	常圧N ₂ 1450℃ 4h後 1750℃ 4h	常圧N ₂ 1450℃ 4h後 1750℃ 4h	常圧N ₂ 1450℃ 4h後 1750℃ 4h	常圧N ₂ 1450℃ 4h後 1750℃ 4h	常圧N ₂ 1450℃ 4h後 1750℃ 4h	常圧N ₂ 1450℃ 4h後 1750℃ 4h	常圧N ₂ 1450℃ 4h後 1750℃ 4h	常圧N ₂ 1450℃ 4h後 1750℃ 4h	常圧N ₂ 1450℃ 4h後 1750℃ 4h	常圧N ₂ 1450℃ 4h後 1750℃ 4h	常圧N ₂ 1450℃ 4h後 1750℃ 4h	
窒化前及び 窒化の同一回 焼成区別 (雰囲気切換 え温度)	同一焼 成(1400 ℃) 別焼成 (室温)	同一焼 成(1400 ℃) 別焼成 (室温)	別焼成 (室温)	別焼成 (室温)	別焼成 (室温)	別焼成 (室温)	別焼成 (室温)	別焼成 (室温)	別焼成 (室温)	別焼成 (室温)	別焼成 (室温)	別焼成 (室温)	別焼成 (室温)	同一焼 成(1450 ℃)

(表2)

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
助剤[SrCO ₃] (質量%)	1	1	1	3
造孔材 [澱粉] (質量%)	10	10	10	10
成形体の 窒化前焼成の 有・無 焼成条件	無	有 常圧 Ar雰囲 気(酸 素分圧 100Pa) 1450℃ 2h	有 常圧 Ar雰囲 気(酸 素分圧 100Pa) 1450℃ 2h	有 1.3Pa Ar雰囲 気 1450℃ 2h
窒化時 焼成条件	常圧N ₂ 雰囲気 下 1450℃ 4h後 1750℃ 4h	常圧N ₂ 雰囲気 下 1450℃ 4h 1750℃ 4h	常圧N ₂ 雰囲気 下 1450℃ 4h 1750℃ 4h	常圧N ₂ 雰囲気 下 1100℃ 12h
窒化前及び 窒化の同一回 焼成区分 (雰囲気切換 え温度)	焼結せ ず 触れる と崩壊	別焼成 (室温)	別焼成 (室温)	別焼成 (室温)

(表3)

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14
開気孔率 (%)	60	60	47	61	59	60	75	78	34	60	75	60	50	50
平均細孔径 (μm)	27	26	11	24	26	8	10	32	3	53	3	22	15	19
比表面積 (m^2/g)	0.3	0.3	0.3	0.4	0.3	0.5	0.4	0.4	0.3	0.4	0.9	0.4	0.5	0.3
四点曲げ強度 (MPa)	16	16	27	15	14	8	10	1	53	2	21	18	20	15
ガス透過係数 (μm^2)	2.0	1.9	1.0	2.1	1.9	1.2	1.9	18	0.1	15	0.2	1.5	2.2	4.1
条件1	適合	適合	適合	適合	適合									
1200°C-24h 処理 (質量%)	4.4	4.4	2.6	4.4	4.3	4.5	5.0	5.0	2.4	5.0	5.5	4.5	4.4	4.3
耐熱温度 (°C)	1300	1300	1400	1300	1300	1300	1200	1100	1400	1200	1150	1300	1400	1400

(表4)

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
開気孔率 (%)	焼結せ ず 触れる と崩壊	60	60	60
平均細孔径 (μm)	—	8	5	25
比表面積 (m^2/g)	—	3.1	1.2	0.3
四点曲げ強度 (MPa)	—	11	21	14
ガス透過係数 (μm^2)	—	0.1	0.1	2.0
条件1	—	不適合	適合	窒化珪 素が生 成せず 不適合
1200°C-24h 処理 (質量%)	—	6.2	6.1	6.5
耐熱温度 (°C)	—	1100	1100	1100

表3, 4より、実施例1～14の本発明の多孔質材料は、所定の大きさの窒化珪素柱状体の発生量が少なく、細孔の比表面積が1 m^2/g 以下であるため、耐熱性及びガス透過性に優れた多孔質材料であることがわかる。そして、開気孔率を40～75%とすることにより、より強度及びガス透過性に優れた多孔質材料となることがわかる。さらに平均細孔径を5～50 μm とすることにより、より強度及びガス透過性に優れた多孔質材料となることがわかる。また、比較例4の多孔質材料は、「1200°C-24h処理」における質量変化量が大きくなり、耐熱性に劣る。これは、窒化時焼成条件が1100°Cと低温であるため、窒化珪素の生成が不充分であり、珪素部分が多く残留するからである。

産業上の利用可能性

以上説明したように、本発明の多孔質材料は、骨材としての炭化珪素粒子が窒

化珪素を結合材として結合されて、形成されているので、耐熱性に優れた多孔質材料となる。そして、多孔質材料の細孔内の窒化珪素表面に窒化珪素柱状体（窒化珪素ウィスカー）が、存在しないか、又は不可避的に存在するとしても、太さが $2\text{ }\mu\text{m}$ より大きく且つアスペクト比が10より小さい窒化珪素柱状体の数が、太さが $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下またはアスペクト比が10以上である窒化珪素柱状体の数よりも多く存在するため、細孔の一部が窒化珪素ウィスカーによって塞がれることがないので、ガス透過性に優れた多孔質材料となる。

請求の範囲

1. 骨材としての炭化珪素粒子が、窒化珪素を結合材として、前記炭化珪素粒子相互間に細孔を保持した状態で結合してなる多孔質材料であって、
前記細孔内の前記窒化珪素表面に柱状体（窒化珪素ウィスカー）が存在しないか、又は不可避的に存在するとしても、太さが $2 \mu\text{m}$ より大きく且つアスペクト比が 10 より小さい柱状体の数が、太さが $2 \mu\text{m}$ 以下またはアスペクト比が 10 以上である柱状体の数よりも多いことを特徴とする多孔質材料。
2. 骨材としての炭化珪素粒子が、窒化珪素を結合材として、前記炭化珪素粒子相互間に細孔を保持した状態で結合してなる多孔質材料であって、
前記細孔の比表面積が $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることを特徴とする多孔質材料。
3. 前記細孔の開気孔率が 40 ~ 75 % である請求項 1 又は 2 に記載の多孔質材料。
4. 前記細孔の平均細孔径が $5 \sim 50 \mu\text{m}$ である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の多孔質材料。
5. 耐熱温度が 1200 °C 以上である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の多孔質材料。
6. ガス透過係数が $1 \mu\text{m}^2$ 以上である請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の多孔質材料。
7. 請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の多孔質材料の製造方法であって、少なくとも珪素、炭化珪素及び造孔剤を混合し、酸素分圧が 10 Pa 以下となるようないし活性ガス雰囲気下又は減圧雰囲気下、1400 ~ 1500 °C で焼成して珪素-炭化珪素多孔体を作製し、得られた前記珪素-炭化珪素多孔体を窒素雰囲気下で 1200 ~ 1800 °C で窒化及び焼成することを特徴とする多孔質材料の製造方法。
8. 前記珪素-炭化珪素多孔体を作製した後、室温まで降温することなく 1200 °C 以上の温度を維持しながら窒素雰囲気へ切り換えて、前記窒化珪素-炭化珪素多孔体を前記窒素雰囲気下で 1200 ~ 1800 °C で窒化及び焼成する請求項 7 に記載の多孔質材料の製造方法。
9. 前記珪素-炭化珪素多孔体を作製した後、水素を 0.1 体積 % 以上混合し

た窒素雰囲気下で1200～1800℃で窒化及び焼成する請求項7に記載の多孔質材料の製造方法。

10. 前記珪素-炭化珪素多孔体を作製した後、室温まで降温することなく1200℃以上の温度を維持しながら水素を0.1体積%以上混合した窒素雰囲気(水素混合窒素雰囲気)へ切り換えて、前記珪素-炭化珪素多孔体を前記水素混合窒素雰囲気下で1200～1800℃で窒化及び焼成する請求項7に記載の多孔質材料の製造方法。

11. 請求項1～6のいずれかに記載の多孔質材料から構成されたハニカム構造体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2004/003738

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl' C04B35/56, 38/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl' C04B35/56-35/58, 38/00-38/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 4-132662 A (Sharp Corp.), 06 May, 1992 (06.05.92), Page 1; Claims (Family: none)	1-11
A	JP 4-65360 A (Sharp Corp.), 02 March, 1992 (02.03.92), Page 1; Claims (Family: none)	1-11
A	JP 2002-274947 A (Ibiden Co., Ltd.), 25 September, 2002 (25.09.02), Page 2, column 1; Claims; Par. Nos. [0007], [0035] (Family: none)	1-11

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
08 June, 2004 (08.06.04)

Date of mailing of the international search report
29 June, 2004 (29.06.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2004/003738

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 6-144930 A (Kyocera Corp.), 24 May, 1994 (24.05.94), Page 2, column 1; Claims; Par. Nos. [0011] to [0013] (Family: none)	1-11
A	JP 8-502714 A (H.C.Starck GmbH. & Co.KG), 26 March, 1996 (26.03.96), Page 2; Claims & WO 94008915 A1	1-11
A	JP 4-94736 A (Tokai Konetsu Kogyo Co., Ltd.), 26 March, 1992 (26.03.92), Page 1; Claims (Family: none)	1-11

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. C1.7 C04B35/56, 38/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. C1.7 C04B35/56-35/58, 38/00-38/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 4-132662 A (シャープ株式会社) 1992.05.06, 第1頁特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 4-65360 A (シャープ株式会社) 1992.03.02, 第1頁 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2002-274947 A (イビデン株式会社) 2002.09.25, 第2頁第1欄【特許請求の範囲】、段落【0007】、【0035】 (ファミリーなし)	1-11

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す
もの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日
以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行
日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する
文献(理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって
出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論
の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明
の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以
上の文献との、当業者にとって自明である組合せに
よって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08.06.2004

国際調査報告の発送日

29.6.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

板谷 一弘

4T 8821

電話番号 03-3581-1101 内線 3464

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 6-144930 A (京セラ株式会社) 1994. 05. 24, 第2頁第1欄【特許請求の範囲】、段落【0011】～【0013】 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 8-502714 A (エイチ・シー・スタルク・ゲゼルシャフト・ミット・ベシュレンクテル・ハフツング・ウント・コンパニー・コマンジットゲゼルシャフト) 1996. 03. 26, 第2頁【特許請求の範囲】 & WO 94008915 A1	1-11
A	JP 4-94736 A (東海高熱工業株式会社) 1992. 03. 26, 第1頁特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-11

1 / 1

図 1

